



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H01L 21/027		A1	(11) 国際公開番号 WO97/00534
			(43) 国際公開日 1997年1月3日 (03.01.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01621 (22) 国際出願日 1996年6月13日 (13.06.96)  (30) 優先権データ 特願平7/174313 1995年6月15日 (15.06.95) JP 特願平7/188221 1995年6月30日 (30.06.95) JP 特願平7/206471 1995年7月19日 (19.07.95) JP 特願平8/75634 1996年3月29日 (29.03.96) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION)[JP/JP] 〒567 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 Osaka, (JP) 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.)(JP/JP) 〒101 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 山本孝幸(YAMAMOTO, Takayuki)[JP/JP] 久保園達也(KUBOZONO, Tatsuya)[JP/JP] 木原康夫(KIHARA, Yasuo)[JP/JP] 大川雄士(OKAWA, Yuji)[JP/JP]		橋本浩一(HASHIMOTO, Koichi)[JP/JP] 松村 健(MATSUMURA, Takeshi)[JP/JP] 関戸達也(SEKIDO, Tatsuya)[JP/JP] 山本雅之(YAMAMOTO, Masayuki)[JP/JP] 原田千秋(HARADA, Chiaki)[JP/JP] 〒567 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : METHOD OF REMOVING RESIST, AND ADHESIVE OR ADHESIVE SHEET USED FOR THE METHOD			
(54) 発明の名称 レジストの除去方法、およびこれに用いる接着剤もしくは接着シート類			
(57) Abstract			
When a resist on an object such as a silicon wafer is removed by using an adhesive sheet or the like, foreign particles are prevented from transferring from the adhesive sheet to the object to avoid electrical problems that may affect yield and reliability. To this end, a method of resist removal is provided wherein an adhesive layer formed on a resist-coated object is peeled together with the resist, the adhesive layer having an elastic modulus of at least 1 kg/mm <sup>2</sup> at the time of peeling. An adhesive, an adhesive sheet, etc, used for this method are also provided.			

## 明 細 書

レジストの除去方法、およびこれに用いる接着剤もしくは接着シート類

## 技 術 分 野

5 本発明は、例えば、半導体、回路、各種プリント基板、各種マスク、リードフレームなどの微細加工部品の製造に際し、半導体ウェハなどの物品上の不要となったレジスト材（レジスト膜画像）を除去する方法と、これに用いる接着剤もしくは接着シート類に関する。

10 以下、主に半導体のデバイス製造の例を用いて説明するが、本発明は、レジスト材からなるパターンが存在する物品であれば、何らその用途に限定されるものではなく、特に半導体のデバイス製造において、ウェハ上の不要となったイオン注入されたレジスト材の除去に好適に採用される。

## 背 景 技 術

15 近年、レジストを用いたリソグラフィー工程は種々の分野で利用されている。このリソグラフィー工程は、基板などに塗布したレジストの一部を現像により取り除いたのち、その除去部分または残存部分に適宜の加工を施し、対応する基板の部分に所望の機能を付加することを目的としており、この機能付加を終了したのちは、レジストは除去される。

20 例えば、半導体のデバイス製造では、シリコンウェハなどの半導体基板上にレジスト材を塗布し、通常のプロセスにてレジストパターンからなる画像を形成し、これをマスクとして、たとえば開孔部に  $P^+$ 、 $B^+$ 、 $As^+$  などのイオン注入、その他エッチングなどの種々の処理が施される。この際、前記イオンは、レジスト膜画像の上表面層にも注入される。その後、不要となったレジスト材を除去して所定の回路を形成する。ついで、つぎの回路を形成するため、再度レジ  
25 スト材を塗布し、画像形成－エッチング－レジスト材の除去というサイクルを繰り返す。また、各種基板に回路を形成する場合も、レジストパターンの形成後、不要となったレジスト材を除去する。

るレジスト材表面層の変質やレジストの厚みなどに左右されることなく、簡単かつ確実に除去できる方法と、これに用いる接着剤もしくは接着シート類を提供することを目的としている。

5 また、このシート工法では、接着シート中の不純物がレジスト膜中に拡散しこれが基板表面に転写したり、基板表面に接着シートが直接接触する部分（レジスト材が存在しない部分）では、接着剤中の不純物が基板表面に直接転写されるという問題がある。すなわち、この転写物には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、アンチモンなどの金属が含まれており、これらの金属が工程終了後も基板表面に残存すると、たとえば、半導体デバイスでは、接合リーク、DRAM  
10 の電荷保持時間の短縮化などの問題を生じる。シート工法後に、RCA洗浄などを施すことにより、軽金属は比較的除去可能であるが、微量の遷移金属などはその除去が極めて困難で、上記問題は解決されない。

本発明は、このような事情にも鑑み、シリコンウエハなどの物品上の不要となったレジストを接着シート類を用いて剝離除去するにあたり、接着シート類中の不純物がウエハなどの物品表面に転写して電氣的障害による物品の歩留り、信頼性の低下などの問題を引き起こすのを防止することも目的としている。  
15

#### 発明の課題

本発明者らは、上記の目的に対し鋭意検討した結果、レジスト材上に設ける接着剤からなる層の物性を特定したときに、この接着剤層とレジスト材との一体剝離性に好結果が得られ、レジスト材表面層の変質の有無に関係なく、簡単かつ確実にレジスト材を物品上から剝離除去できることを知り、本発明を完成するに至った。  
20

また本発明者らは、まず、ウエハなどに転写される不純物は、接着剤中にもともと含まれているものだけではなく、基材に含まれている不純物が接着剤中に拡散移行してきたり、セパレータを貼り合わせているときは、このセパレータから接着剤中に拡散移行する現象もみられること、したがって、セパレータを引き剝がしてウエハなどに貼り付ける状態において、基材または接着剤中に存在する不純物がウエハなどの物品表面に転写し、前記問題を引き起こすものであることを  
25

物の量が個々の元素の金属元素換算で20ppm以下であることを特徴とするレジスト除去用接着シート類に係るものである。

また本発明は、レジストが存在する物品上に、上記接着シート類を貼り付け、これとレジストとを一体に剝離除去するレジスト除去方法であって、接着シート類から物品上に転写される周期律第IVA族元素以外の電氣的に活性な金属元素およびその化合物が個々の元素の原子数密度で $5 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$ 以下であることを特徴とするレジスト除去方法に係るものである。

#### 発明の実施の形態

本発明のレジストの除去方法においては、まず、レジストパターンが存在する物品上に、接着剤からなる層を設ける。この設け方は、接着剤を上記物品上に直接塗布する方式で行ってもよいし、あらかじめ基材上に接着剤層を設けたシート状やテープ状などの接着シート類を作製しておき、この接着シート類を上記物品上に貼り合わせるようにしてもよい。

ここで用いる接着剤は、非硬化型のものであっても、硬化型のものであってもよいが、非硬化型のものではそれ自体の弾性率（以下で定義する）が、硬化型のものでは硬化後の弾性率が、接着剤層とレジストを物品から剝離する際において $1 \text{ Kg/mm}^2$ 以上、好ましくは $1 \sim 1000 \text{ Kg/mm}^2$ 、特に $5 \sim 200 \text{ Kg/mm}^2$ 程度に設定するのが望ましい。すなわち、非硬化型のものでは硬化処理に供されることなくそのまま剝離し、一方硬化型のものでは最終的に硬化処理に供され接着剤全体を硬化させたのちに剝離するが、いずれの場合も剝離時に、接着剤が上記弾性率を有していることにより大きな皮膜強度が得られ、よってレジスト材との一体剝離性に好結果を与えるものである。

なお、上記弾性率とは、断面積 $0.5 \text{ mm}^2$ の接着剤を標準距離 $10 \text{ mm}$ として、 $23^\circ \text{C}$ の温度下、 $50 \text{ mm/分}$ の引張り速度で引張り試験を行い、応力-歪み曲線を得、初期の傾きから求める方法により、測定される値を意味する。

さらに上記接着剤は、レジストを除去するための接着剤層とレジストとの接着力が、レジストとウエハなどの物品との接着力より大きいことが好ましく、具体的にはこの接着剤層とレジストとの $180^\circ$ 剝離接着力が $5 \text{ g/10mm}$ 以上、特に

てなるものが好ましく、かかる感圧接着性ポリマーとしては、例えばアクリル酸、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸、メタクリル酸アルキルエステルから選ばれる（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクリル酸エステルを主モノマーとしたアクリル系ポリマーが挙げられる。

- 5        このアクリル系ポリマーは、上記の主モノマー、つまり、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸と炭素数が通常 12 以下のアルコールとのエステルのほか、必要によりカルボキシル基または水酸基を有するモノマーや、その他の改質用モノマーを用いて、これらを常法により溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合などの方法で重合させることにより得ることができる。

- 10        カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、主モノマーとして用いることもできるアクリル酸、メタクリル酸のほか、マレイン酸、イタコン酸などが、水酸基含有モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどがそれぞれ用いられる。これらのモノマーを必要に応じて用いる場合の使用量は、全モノマー中、通常 20 重量％以下とするのが
- 15        好ましい。その他の改質用モノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、アクリルアミド、グリシジルメタクリレートなどが用いられる。これら改質用モノマーを用いる場合の使用量は、主モノマーとの合計量中、通常 50 重量％以下とするのが好ましい。

- 20        このようなモノマーから構成されるアクリル系ポリマーの分子量は、重量平均分子量で、6000 以上、通常 1 万～1000 万、特に 10 万～500 万であるのが好ましい。分子量が小さすぎると、前記した如く、接着剤の弾性率及びレジストに対する 90° 剝離接着力を前記の特定値に設定しにくく、一方大きすぎると、シート状等に加工しにくくなるおそれがある。

- 25        また、アクリル系ポリマーの合成にあたり、共重合モノマーとして分子内に不飽和二重結合を 2 個以上有する化合物を用いるか、あるいは合成後のアクリル系ポリマーに分子内に不飽和二重結合を有する化合物を官能基間の反応で化学結合させるなどして、アクリル系ポリマーの分子内に不飽和二重結合を導入しておくことにより、このポリマー自体も紫外線照射による重合硬化反応に関与させるようにすることもできる。

チオキサントン、ジメチルチオキサントン、アセトフェノンジエチルケタール、ベンジルジメチルケタール、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシメチルフェニルプロパン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどの光重合開始剤が挙げられる。これらの重合開始剤は、感圧接着性ポリマー100重量部に対し、通常0.1~1.5重量部、好ましくは0.5~1.0重量部の範囲で用いられる。

また、この硬化型感圧性接着剤には、半導体ウエハなどの物品に貼り付ける際の作業性を良くし、かつレジスト材を効率よく剝離できる点から、感圧接着性ポリマーを架橋して接着剤としての凝集力を高めるための架橋剤、例えばカルボキシル基や水酸基を有するアクリル系ポリマーに対し、この官能基と反応しうる多官能性化合物として、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート、ポリエポキシ、各種金属塩、キレート化合物などを含ませることが好ましい。これら多官能性化合物の使用量は、感圧接着性ポリマー100重量部に対して、20重量部以下とし、この範囲内で上記ポリマーの分子量が小さければ多く、大きければ少なくなるように適宜選択すればよい。あまり多く使用しすぎると、接着剤層とレジスト材との接着力が低下するため好ましくない。

さらに、このような硬化型感圧性接着剤には、上記の多官能性化合物と同様の使用目的で、微粉シリカなどの充填剤を含ませるようにしてもよく、その他、粘着付与樹脂、着色剤、老化防止剤などの公知の各種添加剤を必要により含ませることもできる。これら種々の添加剤は、一般の接着剤に採用される通常の使用量でよい。なお、前記の弾性率は、これらの添加剤を含む接着剤全体の値として設定される。

本発明においては、上記の接着剤自体あるいはこの接着剤からなる接着剤層を基材上に設けることにより、シート状やテープ状などの形態とした接着シート類とすることができる。基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体などからなるプラスチックフィルム、プラスチック不織布、プラスチック合繊やガラス繊維などからなるクロス、アルミニウムやステンレスなどからな

第IVA族元素以外の電氣的に活性な金属元素およびその化合物の量が、個々の元素の金属元素換算で20ppm以下であることを特徴とし、また、接着剤層面にセパレータを貼り合わせるときは、使用に際しこのセパレータを剝離した状態で

5 基材および接着剤に含まれる上記電氣的に活性な金属元素およびその化合物の量が、上記同様の値となることを特徴とするレジスト除去用接着シート類を提供する。

さらに本発明は、レジストが存在する物品上に接着シート類を貼り付け、これとレジストとを一体に剝離除去するレジスト除去方法であって、上記接着シート類から物品上に転写される周期律第IVA族元素以外の電氣的に活性な金属元素お

10 よびその化合物が個々の元素の原子数密度で $5 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$ 以下であることを特徴とするレジスト除去方法を提供する。

ここで、電氣的に活性な金属元素およびその化合物とは、炭素、珪素、ゲルマニウム、錫などの周期律第IVA族元素を除く電氣的に活性な金属元素およびその化合物を意味するものであって、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンチモン

15 などの金属をはじめとして、銅、亜鉛、チタン、マンガンなどの多くの金属元素、さらにこれらと非金属元素や有機物質との化合物なども含まれる。また、これらの金属元素およびその化合物の含有量として規定した「20ppm以下」は、上記各元素毎の金属元素換算で表したものである。

電氣的に活性な金属元素およびその化合物の含有量を上記値に設定するため、

20 基材およびセパレータとしては、電氣的に活性度の低い金属元素またはその化合物を触媒として重合した樹脂、たとえば、ゲルマニウムなどの周期律第IVA族元素またはその化合物を触媒として重合したポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂からなるフィルムが好ましい。石英ガラスの繊維で織られた布、紙などであって、上記値に設定されたものも好ましい。もちろん、材質にとくに

25 限定されるわけではなく、上記含有量が上記値に設定されているかぎり、種々の材質からなる基材またはセパレータを使用してよい。

基材上に設けられる接着剤についても同じであり、電氣的に活性な金属元素およびその化合物の含有量が、基材との合計量として上記値となるものであれば広く使用することができる。一般には、上記金属元素およびその化合物の含有量が

さらにレジストが存在する物品上に、レジスト除去用接着シート類を貼り付け、高分子材料からなる層が熱や光で硬化する性質を備えたものではその硬化後に、この接着シート類とレジスト材とを一体に剝離するレジスト除去方法、必要に応じて、このレジスト除去用接着シート類の貼り付けを、加熱ないし加圧下で行うレジスト除去方法をも提供する。

上記高分子材料は、単量体を縮重合やラジカル重合して得られる合成高分子のほか、天然高分子も含まれ、重量平均分子量が6,000以上、好ましくは1万以上、さらに好ましくは10万以上で、通常500万程度までの重合体である。

6,000未満では皮膜強度が弱くなり、レジストと一体に剝離する際、破断や凝集破壊が起こるため、レジストを十分に剝離できない。

この高分子材料は、酸価が100~1,000、好ましくは150~800であることが必要で、この範囲に設定されていることにより、良好な皮膜強度が維持されて、かつレジスト材に対する密着性にも好結果が得られ、レジスト剝離性に優れた効果を示すものである。酸価が100未満ではレジスト材への密着性が低下し、1,000を超えると皮膜強度の低下で剝離時に破断や凝集破壊が起こるため、いずれも、レジストを十分に剝離することができない。なお、酸価とは、高分子材料1gを中和するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数を指すものである。

このような高分子材料には、合成高分子として、カルボキシル基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、これらの塩類などの単量体の1種または2種以上を重合ないし共重合して得られるもの、上記単量体などその他の単量体とを共重合して得られるものがあり、その他、アクリル酸無水物、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、ジメチル無水マレイン酸などの酸無水物の重合体や、(メタ)アクリル酸エステルの重合体などの加水分解性重合体の一部またはすべてを加水分解して得られるものなどが挙げられる。

上記のカルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、 $\alpha$ -置換アクリル酸( $\alpha$ -置換基:アルキル基、ハロゲン、ホルムアミド、アセトアミド、ベンズアミド、フェニルアセトアミド、カルボベンジルオキシアミド、カルボエトキシアミド、クロルアセトアミド、フタルイミドなど)、 $\beta$ -置換アクリル酸( $\beta$



この接着シート類とレジスト材とを一体に剝離する。

このような塗膜ないし接着シート類とレジスト材との一体剝離によれば、高分子材料の前記特性に基づくレジスト材に対するすぐれた密着性と良好な皮膜強度とにより、レジスト膜画像が容易にかつ確実に剝離除去される。

5       〔実施例〕

以下、本発明を実施例にもとづいて説明する。以下、部とあるのは重量部を意味する。

実施例 1 - 1

10       シリコンウエハ（半導体基板）の表面に、ノボラックとナフトキノンジアジドからなるレジスト材を塗布し、加熱、露光および現像を行い、レジストパターンをウエハの全表面に形成したのち、As イオンを加速エネルギー 80 keV でドーズ量  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> の濃度で全面に注入した。

15       このシリコンウエハ上のレジストパターンの全面に、ポリビニルアルコール（クラレ社製のゴーセノール NH-26）を蒸留水に 10 重量%の濃度で溶解した水溶液を、乾燥後の厚さが 40  $\mu$ m となるように塗布し、140℃で5分間乾燥させ、感圧性接着剤の層を形成した。この層の弾性率は 19 Kg/mm<sup>2</sup> であった。その後、この感圧性接着剤の層を剝離すると、レジスト材が一体に剝離除去された。シリコンウエハの表面を蛍光顕微鏡で観察したところ、ウエハ表面に付着残存するレジスト材は全く認められなかった。

20       実施例 1 - 2

25       紫外線硬化型エポキシ樹脂（旭電化社製の KR-400）を、厚さ 100  $\mu$ m のポリエチレン不織布からなる基材上に、厚さが 40  $\mu$ m となるように塗布し、硬化型の接着シートを作製した。この接着シートを、実施例 1-1 の方法でシリコンウエハ上に形成しかつ As イオンを全面に注入したレジストパターンの全面に、貼り付け、600 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して、エポキシ樹脂を硬化させた。硬化後の接着剤層の弾性率は 8 Kg/mm<sup>2</sup> であった。また、ポリエチレン不織布の弾性率は 3 Kg/mm<sup>2</sup> であった。その後、この接着シートを剝離すると、レジスト材が一体に剝離除去された。シリコンウエハの表面を蛍光顕微鏡で観察したところ、ウエハ表面に付着残存するレジスト材は全く認められなかった。

ステルフィルムの弾性率は  $400 \text{ kg/mm}^2$  であった。

つぎに、この接着シートを、実施例 1-1 の方法でシリコンウエハ上に形成し  
かつ As イオンを全面に注入したレジストパターンの全面に、室温で圧着して貼  
り付け、 $120^\circ\text{C}$  で 3 分間加温後、高圧水銀ランプで紫外線を  $1 \text{ J Kg/mm}^2$  の照  
射量で照射して硬化させた。その後、接着シートを剝離すると、レジスト材が一  
体に剝離除去された。シリコンウエハの表面を蛍光顕微鏡で観察したところ、ウ  
エハ表面に付着残存するレジスト材は全く認められなかった。

#### 実施例 1-5

1 リットルの攪拌機付きフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート 30 g、  
メチルアクリレート 30 g、アクリル酸 90 g、メタノール 225 g を仕込み、  
窒素ガス雰囲気下、 $60^\circ\text{C}$  に昇温し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニ  
トリル 0.3 g を入れ、8 時間重合した。重合率はほぼ 100 重量%で、得られた  
ポリマーの重量平均分子量は 20 万であった。

このポリマーを含む溶液を感圧性接着剤の溶液とし、これを、厚さが  $50 \mu\text{m}$   
のポリエステルフィルムの上に、乾燥後の厚さが  $40 \mu\text{m}$  となるように塗布し、  
 $140^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥して、非硬化型の接着シートを作製した。この接着シート  
の感圧性接着剤からなる層の弾性率は  $137 \text{ kg/mm}^2$ 、ポリエステルフィルムの  
弾性率は  $400 \text{ kg/mm}^2$  であった。

つぎに、この接着シートを、実施例 1-1 の方法でシリコンウエハ上に形成し  
かつ As イオンを全面に注入したレジストパターンの全面に、貼り付け、 $80^\circ\text{C}$   
のホットプレート上に 1 分間のせて加熱したのち、室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) に戻した。そ  
の後、この接着シートを剝離すると、レジスト材が一体に剝離除去された。シリ  
コンウエハの表面を蛍光顕微鏡で観察したところ、ウエハ表面に付着残存するレ  
ジスト材は全く認められなかった。

#### 比較例 1-1

1 リットルの攪拌機付きフラスコに、ブチルアクリレート 142.9 g、ア  
クリル酸 7.1 g、酢酸エチル 225 g を仕込み、窒素ガス雰囲気下、 $60^\circ\text{C}$  に昇  
温し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を入れ、8 時間重  
合した。重合率はほぼ 100 重量%で、得られたポリマーの重量平均分子量は 7

## 参考例 2-1

5 インチのシリコンウエハの表面に、クレゾールノボラック樹脂とポリヒドロキシ化合物のナフトキノンジアジドスルホン酸エステルと乳酸エチルからなるポジ型フォトレジストを  $1\text{ }\mu\text{m}$  の厚みで塗布し、加熱、露光、現像を行い、レジストパターン（膜画像）を全表面に形成した後、 $\text{P}^+$  イオンを加速エネルギー  $80\text{ keV}$  で注入量  $1 \times 10^{16}\text{ ions/cm}^2$  の高トーズ量で全面に注入した（以下レジスト膜画像 A という）。

## 参考例 2-2

5 インチのシリコンウエハの表面に、クレゾールノボラック樹脂とポリヒドロキシ化合物のナフトキノンジアジドスルホン酸エステルと乳酸エチルからなるポジ型フォトレジストを  $5\text{ }\mu\text{m}$  の厚みで塗布し、加熱、露光、現像を行い、レジストパターン（膜画像）を全表面に形成した後、 $\text{P}^+$  イオンを加速エネルギー  $3.0\text{ MeV}$  の高エネルギーで注入量  $5 \times 10^{13}\text{ ions/cm}^2$  のトーズ量で全面に注入した（以下レジスト膜画像 B という）。

## 15 実施例 2-1

重量平均分子量  $400$  万のポリアクリル酸  $100$  部、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート  $50$  部、光重合開始剤として  $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン  $5$  部を親水性溶媒（メタノール）に、均一に溶解混合して感圧性接着剤溶液を調整した。

20 この溶液を厚さ  $50\text{ }\mu\text{m}$  のポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚さが  $40\text{ }\mu\text{m}$  となるように塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で  $5$  分間乾燥し、レジスト除去用接着シートを作製した。

得られたレジスト除去用接着シートを、前記参考例のレジスト膜画像 A および B の全面に、 $120^\circ\text{C}$  で圧着して貼り付けた後、 $120^\circ\text{C}$  にて  $1$  分間加温し、高圧水銀ランプにより紫外線を  $1\text{ J/cm}^2$  の照射量で照射して硬化させた。

別途硬化させた接着剤の弾性率を測定した結果、 $45\text{ kg/mm}^2$  であり、対レジスト  $180^\circ$  剝離接着力は  $215\text{ g/10mm}$  であった。なお、用いたポリエステルフィルムの弾性率は、 $400\text{ kg/mm}^2$  であった。

## 実施例 2-2

部、ポリエチレングリコールジメタクリレート 50 部とした以外は、実施例 2 - 4 に準じてレジスト除去用接着シートを作製した。

得られたレジスト除去用接着シートを、実施例 2 - 4 と同様にして紫外線硬化させた。別途硬化させた接着剤の弾性率を測定した結果、 $10 \text{ kg/mm}^2$  であり、  
5 対レジスト  $180^\circ$  剝離接着力は  $55 \text{ g/10mm}$  であった。

#### 実施例 2 - 6

1 L の攪拌機付きフラスコに MA (メチルアクリレート) 30 g、AA (アクリル酸) 120 g、酢酸エチル 225 g を仕込み、窒素雰囲気下  $60^\circ\text{C}$  に昇温後、熱重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 0.3 g を入れ、  
10 8 時間重合した。重合率はほぼ 100% で、得られたポリマーの分子量は、重量平均分子量で 50 万であった。この溶液を厚さ  $50 \mu\text{m}$  のポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚さが  $40 \mu\text{m}$  となるように塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥し、レジスト除去用接着シートを作製した。

得られたレジスト除去用接着シートを、前記参考例のレジスト膜画像 A および  
15 B の全面に、 $120^\circ\text{C}$  で圧着して貼り付けた。

別途乾燥させた接着剤の弾性率を測定した結果、 $80 \text{ kg/mm}^2$  であり、対レジスト  $180^\circ$  剝離接着力は  $365 \text{ g/10mm}$  であった。

#### 実施例 2 - 7

実施例 2 - 6 で得たポリマー溶液 100 g に、ポリエチレングリコールジアクリレート 30 g、光重合開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル  
20 ケトン 2 g を均一に混合し、硬化型感圧性接着剤溶液を得た。

この溶液を厚さ  $50 \mu\text{m}$  のポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚さが  $40 \mu\text{m}$  となるように塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥し、レジスト除去用接着シートを作製した。

得られたレジスト除去用接着シートを、前記参考例のレジスト膜画像 A および  
25 B の全面に、 $120^\circ\text{C}$  で圧着して貼り付けた後、 $120^\circ\text{C}$  にて 3 分間加温し、高圧水銀ランプにより紫外線を  $1 \text{ J/cm}^2$  の照射量で照射して硬化させた。

別途硬化させた接着剤の弾性率を測定した結果、 $35 \text{ kg/mm}^2$  であり、対レジスト  $180^\circ$  剝離接着力は  $315 \text{ g/10mm}$  であった。

コース系フィルム、粘着剤：天然ゴム系）を、室温（20℃）下でハンドローラーを用いて貼付した。このテープの粘着剤を採取し、弾性率を測定した結果、 $0.03 \text{ kg/mm}^2$  であり、対レジスト180°剥離接着力は250g/10mmであった。

- 5 上記実施例及び比較例で貼付した各レジスト除去用接着シートをウエハから剥離し（剥離条件：直径40mmのシリコンゴムロールを沿わせ、 $10 \text{ mm/sec}$  の速度で剥離）、ウエハの表面を蛍光顕微鏡で観察し、その結果を表2-1に示した。かかる表から本発明のレジスト除去方法によれば、良好にレジスト材をウエハから除去できることがわかる。

〔表2-1〕

	レジスト膜画像 A	レジスト膜画像 B
実施例 2-1	◎	◎
実施例 2	◎	◎
実施例 3	○	◎
実施例 4	○	◎
実施例 5	○	◎
実施例 6	◎	◎
実施例 7	◎	◎
比較例 2-1	×	×
比較例 2	×	×
比較例 3	×	×

◎ : レジスト材が全く認められない  
 ○ : レジスト材がほとんど認められない  
 × : レジスト材が全く剥離されない

### 実施例 3-1

基材として、ゲルマニウム系重合触媒を用いて合成したポリエチレンテレフタレートからなる厚さが $50 \mu\text{m}$ のフィルムAを使用し、この上に、アクリル系ポリマーA 100部、ポリエチレングリコールアクリレート（分子量308）70部、ポリイソシアネート化合物3部および $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3部からなるアクリル系粘着剤溶液aを、乾燥後の厚さが $30 \mu\text{m}$ となるように塗布、乾燥して、レジスト除去用粘着シートを作製した。

### 実施例 3-2

## 比較例 3 - 4

比較例 3 - 1 で作製した粘着シートの粘着面に、実施例 3 - 4 のセパレータ A を貼り合わせるにより、セパレータ付きのレジスト除去用粘着シートとした。

5 以上の実施例 3 - 1 ~ 3 - 4 および比較例 3 - 1 ~ 3 - 4 の各レジスト除去用粘着シートについて、基材および粘着剤中に含まれる金属元素およびその化合物の量（金属元素換算）を測定した。結果は、表 3 - 1、表 3 - 2 に示されるとおりであった。なお、上記測定は、チタンおよびゲルマニウムについては、下記の元素分析法 1 により、その他の元素については、下記の元素分析法 2 により、それぞれ行った。また、実施例 3 - 4 および比較例 3 - 4 のセパレータ付きのレジ  
10 スト除去用粘着シートは、セパレータを剝離したうえで、上記測定を行ったものである。

## 〔元素分析法 1〕

① 基材と粘着剤とからなる粘着シートを石英坩堝中で加熱した。② 灰化物を硫酸で分解し、加熱して硫酸を蒸発除去したのち、希硝酸を加えた。③ 溶解物を  
15 蒸留水で希釈し、I P C 発光分析で定量した。④ とくに、ゲルマニウムは揮散しやすい元素であるため、分解作業は穏やかな条件で行い、添加回収試験を行って収率を確認した。

## 〔元素分析法 2〕

① 基材と粘着剤とからなる粘着シートを白金皿中 5 5 0 °C で加熱した。② 灰化  
20 物を硫酸で溶解した。希塩酸で希釈し、I P C 発光分析で定量した。④ とくに、アンチモンは揮散しやすい元素であるため、分解作業は穏やかな条件で行い、添加回収試験を行って収率を確認した。

## 〔レジスト膜画像の作製〕

シリコンウエハ（半導体基板）の表面に、クレゾールノボラック樹脂とポリヒドロキシ化合物のナフトキノンジアジドスルホン酸エステルと乳酸エチルからなるポジ型フォトリソレジストを塗布し、加熱、露光、現像、ポストベークを行い、レジスト膜画像（レジストパターン）を全表面に形成した。その後、 $P^+$  イオンを  $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$  の濃度で全面に注入した。

上記のレジスト膜画像の除去試験において、粘着シートによる剝離除去後に、シリコンウエハ表面に転写された金属元素を、全反射蛍光X線分析により、 $W-L\beta 1$  線、 $Mo-K\alpha 1$  線で分析した。定量には既知濃度のNiで汚染したシリコンウエハを用いた。結果は、表3-3に示されるとおりであった。

なお、表3-3中、「ND」は検出下限値以下であることを意味し、各金属元素の検出下限値は、以下のとおりである。

K	:	2.0	$\times 10^{10}$	atom/cm <sup>2</sup>
Ca	:	1.6	$\times 10^{10}$	atom/cm <sup>2</sup>
Ti	:	1.0	$\times 10^{10}$	atom/cm <sup>2</sup>
Mn	:	0.40	$\times 10^{10}$	atom/cm <sup>2</sup>
Fe	:	0.32	$\times 10^{10}$	atom/cm <sup>2</sup>
Ni	:	0.20	$\times 10^{10}$	atom/cm <sup>2</sup>
Cu	:	0.18	$\times 10^{10}$	atom/cm <sup>2</sup>
Zn	:	0.15	$\times 10^{10}$	atom/cm <sup>2</sup>
Ge	:	2.0	$\times 10^{10}$	atom/cm <sup>2</sup>
Sb	:	3.3	$\times 10^{10}$	atom/cm <sup>2</sup>

以上の表 3-1、表 3-2 の結果から、比較例 3-1～3-4 の各粘着シートでは、基材および粘着剤に含まれるアンチモンの量が 150 ppm 以上の高い値となっているのに対し、本発明の実施例 3-1～3-4 の各粘着シートでは、上記アンチモンの量が非常に少なくなっており、またアンチモン以外の他の金属元素（ゲルマニウムを除く）も同様に低い値を示している。

また、表 3-3 の結果から、比較例 3-1～3-4 の各粘着シートを用いて、シリコンウエハのレジスト膜画像を剝離除去すると、シリコンウエハ表面に転写されるアンチモンの転写量は、 $(7.1 \sim 14) \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$  という高い値となるが、本発明の実施例 3-1～3-4 の各粘着シートでは、上記の転写量が検出下限値の  $3.3 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$  以下という低い値となっている。

さらに、表 3-4 の結果から、比較例 3-1～3-4 の各粘着シートをシリコンウエハ上に直接貼り付けると、上記転写量が  $(6.8 \sim 9.2) \times 10^{11} \text{ atom/cm}^2$  とより一段と増大するが、本発明の実施例 3-1～3-4 の各粘着シートでは、いぜんとして、検出下限値の  $3.3 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$  以下に抑えられており、シリコンウエハ上に直接貼り付けるときでも、上記転写量は大きく低減される。

これらの結果からも明らかなように、比較例 3-1～3-4 の各粘着シートを用いて、シリコンウエハ上のレジスト膜画像を剝離処理する方法では、粘着シート中の不純物元素の転写により電氣的障害が起こり、ウエハの歩留り、信頼性の低下などの問題を引き起こす心配が高いが、本発明の実施例 3-1～3-4 の各粘着シートを用いたときには、このような問題が低減され、ウエハの歩留り、信頼性の向上に大きく寄与できるものであることがわかる。

#### 参考例 4-1

シリコンウエハ（半導体基板）の表面に、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドからなるレジスト材を塗布し、加熱、露光、現像を行い、レジスト膜画像を全表面に形成した後、As イオンを加速エネルギー 80 KeV で  $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$  の濃度で全面に注入した。

#### 実施例 4-1



ン樹脂 3 部および光重合触媒 2 0 部を混合して、レジスト除去用高分子材料とした。この材料は、混合物として、重量平均分子量が 2 8 万、酸価が 2 0 5 であった。この材料溶液を、実施例 4 - 2 と同様にしてポリエステルフィルム上に塗布乾燥して、厚さ 4 0  $\mu$  m の上記高分子材料からなる層を有するレジスト除去用接着シートを作製した。

この接着シートを、参考例 4 - 1 の半導体基板上に、実施例 4 - 2 と同様にして貼り付けたのち、高圧水銀ランプにより、紫外線を 2 , 0 0 0 m j / cm<sup>2</sup> の照射量で照射し、硬化させた。その後、この接着シートを引き剥がしたところ、レジスト膜画像が一体に剝離除去された。半導体基板上にはレジスト材が全く認められず、上記の高分子材料からなる層の付着残存もとくにみられなかった。

#### 実施例 4 - 5

アクリル酸メチルとアクリル酸との重量比 2 0 : 8 0 の共重合体 1 0 0 部に、テトラエチレングリコールジアクリレート 5 0 部、ブタノール変成メラミン樹脂 3 部および光重合触媒 2 0 部を混合して、レジスト除去用高分子材料とした。この材料は、混合物として、重量平均分子量が 4 4 万、酸価が 6 2 8 であった。この材料溶液を、実施例 4 - 4 と同様にしてポリエステルフィルム上に塗布乾燥して、厚さ 4 0  $\mu$  m の上記高分子材料からなる層を有するレジスト除去用接着シートを作製した。

この接着シートを、参考例 4 - 1 の半導体基板上に、実施例 4 - 2 と同様にして貼り付けたのち、高圧水銀ランプにより、紫外線を 2 , 0 0 0 m j / cm<sup>2</sup> の照射量で照射し、硬化させた。その後、この接着シートを引き剥がしたところ、レジスト膜画像が一体に剝離除去された。半導体基板上にはレジスト材が全く認められず、上記の高分子材料からなる層の付着残存もとくにみられなかった。

#### 比較例 4 - 1

アクリル酸 2 - エチルヘキシルとアクリル酸との重量比 9 5 : 5 の共重合体（重量平均分子量が 6 5 万、酸価が 4 0 ）をレジスト除去用高分子材料とし、この共重合体 2 0 g を酢酸エチル 1 0 0 g に溶解して溶液とした。この溶液を、参考例の半導体基板上に、実施例 4 - 1 と同様に塗布し、またこの塗布面に実施例 4 - 1 と同様のガラスクロスを貼り付け、実施例 4 - 1 と同様に乾燥した。その

去することが可能である。

また、上記効果とともに、レジスト膜画像が除去される半導体基板などの物品表面に接着シート類中の不純物が転写されて電氣的障害による物品の歩留り、信頼性の低下などの問題を引き起こす心配がなく、上記歩留り、信頼性の向上を図ることができる。

5

10

15

20

25

の接着シート類。

1 2. 基材の弾性率が、 $1 \text{ Kg/mm}^2$  以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のレジスト除去用の接着シート類。

5 1 3. 物品上に存在するレジストを剝離除去するための接着シート類において、  
基材上に接着剤層を設け、この接着剤層面に必要によりセパレータを貼り合わせ  
てなり、使用に際しセパレータを剝離した状態での接着剤とその基材中に含まれ  
る周期律第 IVA 族元素以外の電氣的に活性な金属元素およびその化合物の量が  
個々の元素の金属元素換算で  $20 \text{ ppm}$  以下であることを特徴とするレジスト除  
去用接着シート類。

10 1 4. レジストが存在する物品上に、請求の範囲第 1 3 項に記載の接着シート類  
を貼り付け、これとレジストとを一体に剝離除去するレジスト除去方法であって、  
接着シート類から物品上に転写される周期律第 IVA 族元素以外の電氣的に活性な  
金属元素およびその化合物が個々の元素の原子数密度で  $5 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$  以  
下であることを特徴とするレジスト除去方法。

15 1 5. 物品上に存在するレジストを除去するための高分子材料であって、重量平  
均分子量が  $6,000$  以上で、かつ酸価が  $100 \sim 1,000$  であることを特徴  
とするレジスト除去用高分子材料。

1 6. 重合性単量体やそのオリゴマーなどの硬化性成分を含有し、熱や光で硬化  
する性質を備えた請求の範囲第 1 5 項に記載のレジスト除去用高分子材料。

20 1 7. 基材上に請求の範囲第 1 5 項記載のレジスト除去用高分子材料からなる層  
を設けたことを特徴とするレジスト除去用接着シート類。

1 8. レジストが存在する物品上に、請求の範囲第 1 5 項記載のレジスト除去用  
高分子材料を塗布し、この材料が熱や光で硬化する性質を備えたものではその硬  
化後に、その塗膜とレジスト材とを一体に剝離することを特徴とするレジスト除  
去方法。  
25

1 9. レジスト除去用高分子材料の塗布面に裏打ち材を貼り付け、この裏打ち材  
を引き剥がすことにより、塗膜とレジスト材とを一体に剝離する請求の範囲第 1  
8 項記載のレジスト除去方法。

2 0. レジストが存在する物品上に、請求の範囲第 1 7 項記載のレジスト除去用

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01621

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho

1926 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho

1971 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-275324, A (Hitachi, Ltd.), October 22, 1993 (22. 10. 93) (Family: none)	1 - 21
A	JP, 6-140318, A (Hitachi, Ltd.), May 20, 1994 (20. 05. 94) (Family: none)	1 - 21
A	JP, 6-151299, A (Nitto Denko Corp.), May 31, 1994 (31. 05. 94) (Family: none)	1 - 21
A	JP, 6-151300, A (Nitto Denko Corp.), May 31, 1994 (31. 05. 94) (Family: none)	1 - 21
A	JP, 6-151301, A (Nitto Denko Corp.), May 31, 1994 (31. 05. 94) (Family: none)	1 - 21
A	JP, 6-163395, A (Nitto Denko Corp.), June 10, 1994 (10. 06. 94) (Family: none)	1 - 21
A	JP, 6-196398, A (Nitto Denko Corp.), July 15, 1994 (15. 07. 94) (Family: none)	1 - 21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

August 27, 1996 (27. 08. 96)

Date of mailing of the international search report

September 24, 1996 (24. 09. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H 01 L 21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H 01 L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1993年  
日本国公開実用新案公報 1971-1993年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-275324, A (株式会社日立製作所) 22. 10月. 1993 (22. 10. 93), (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 6-140318, A (株式会社日立製作所) 20. 5月. 1994 (20. 05. 94), (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 6-151299, A (日東電工株式会社) 31. 5月. 1994 (31. 05. 94), (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 6-151300, A (日東電工株式会社) 31. 5月. 1994 (31. 05. 94), (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 6-151301, A (日東電工株式会社) 31. 5月. 1994 (31. 05. 94), (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 6-163395, A (日東電工株式会社) 10. 6月. 1994 (10. 06. 94), (ファミリーなし)	1-21

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 08. 96

国際調査報告の発送日

24.09.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西脇 博志

印

4 M 8832

電話番号 03-3581-1101 内線 3461